UEBER DIE

EINWIRKUNG VON NATRIUM

AUF SÄUREAMIDE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KGL. FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ERLANGEN

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

WILHELM BENDER

AUS FECHENHEIM A. M.

WÜRZBURG.

DRUCK DER STAHEL'SCHEN K. HOF-BUCHDRUCKEREI.

1892.

Vorliegende Arbeit wurde im Dezember des Jahres 1888 vollendet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0089

Ueber die Einwirkung von Natrium auf Säureamide.

Das Hydrazin N_2H_4 ist erst vor kurzer Zeit von *Curtius* entdeckt worden[1]). Die Darstellungsmethode dieses interessanten Körpers aus Diazoessigsäure[2]), welche man zunächst in Tri-Azoessigsäure verwandeln muss, um letztere Säure dann durch Kochen mit Mineralsäuren in Oxalsäure und Hydrazinsalze zu zerlegen, bietet aus pecuniären und experimentellen Gründen Schwierigkeiten. Es erschien daher als eine sehr dankenswerthe Aufgabe, auf womöglich einfacherem und weniger kostspieligem Wege die Darstellung der Diammoniumsalze zu ermöglichen.

Um diese Absicht zu erreichen, veranlasste mich Herr Dr. *Curtius* vor einiger Zeit auf Grund folgender Speculation die Einwirkung von metallischem Natrium auf Benzamid und Acetamid zu untersuchen. Er hatte die Beobachtung gemacht, dass dieses Element in einem indifferenten Medium, wie Benzol oder Xylol, die Säureamide unter Wasserstoffentwicklung und Bildung

---

[1]) B. d. d. ch. G. XX. 1632.

[2]) J. pr. Chem. (2) 39. 27.

von Natriumsalzen zerlege. Durch Einwirkung von Natrium auf Benzamid sollte nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5.CO.NH_2 + Na_2 = 2\,C_6H_5.CO\,NH\,Na + H_2$$

eine Natriumverbindung des Benzamids von der Zusammensetzung $C_6H_5CO\,NH\,Na$ dargestellt werden, in welcher also ein Wasserstoffatom der Amidogruppe des Benzamids durch das Metall vertreten ist. Natriumbenzamid sollte der Einwirkung von Jod unterworfen werden, wobei nach der Gleichung:

$$2C_6H_5.CO\,NH\,Na + J_2 = \underset{\text{Dibenzoylhydrazin}}{\begin{matrix} C_6H_5.CO\,NH \\ | \\ C_6H_5.CO\,NH \end{matrix}} + 2\,Na\,J$$

Benzamidnatrium

das sym. Dibenzoylhydrazin

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO\,NH \\ | \\ C_6H_5.CO\,NH \end{matrix}$$

erhalten werden musste.

Letzeres würde beim Kochen mit Säuren oder Alkalien zweifellos im Sinne der Gleichungen:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO.NH \\ | \\ C_6H_5.CO.NH \end{matrix} + 2\,H_2O + 2\,HCl = 2\,C_6H_5.COOH + N_2H_4.2\,HCl$$

oder:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO\,NH \\ | \\ C_6H_5.CO\,NH \end{matrix} + 2\,KOH = 2\,C_6H_5.COOK + N_2H_4$$

unter Wasseraufnahme in Benzoesäure und Hydrazin zerfallen.

Bei Anwendung von Acetamid wurde dasselbe Resultat im Sinne folgender Gleichung erwartet:

$$\underset{\text{Acetamid}}{2\,CH_3\,CO\,NH_2} + Na_2 = \underset{\text{Acetamidnatrium}}{2\,CH_3\,.\,CO\,NH\,Na} + H_2$$

$$2\,CH_3\,CO\,NH\,Na + J_2 = CH_3\,.\,CO\,NH \atop CH_3\,.\,CO\,NH \text{ (Acetylhydrazin)} + 2\,Na\,J$$

$$\underset{\text{Acetylhydrazin}}{\begin{matrix} CH_3\,CO\,NH \\ | \\ CH_3\,CO\,NH \end{matrix}} + 2\,H_2O = 2\,CH_3\,COOH + \underset{\text{Hydrazin}}{N_2H_4}$$

Ferner sollte von Dibenzamid, dessen Natriumverbindung bereits dargestellt worden ist[1]), ausgehend das Benzoylazin $(C_6H_5\,.\,CO)_4N_2$ auf analogem Wege synthetisch gewonnen werden, ein Körper, welcher beim Kochen mit Säuren oder Alkalien mit derselben Leichtigkeit in Hydrazin und Benzoesäure zerfallen muss, wie die von *Curtius* und *Jay* beschriebenen Azinverbindungen aus Hydrazin und Aldehyden, z. B. Benzalazin $(C_6H_5\,.\,CH_2)_2N_2$ unter Wasseraufnahme in Aldehyde und Hydrazin gespalten werden.

I. $$\underset{\text{Dibenzamid}}{2\,C_6H_5\,CO \atop C_6H_5\,CO}\!\!>NH + Na_2 = 2\,C_6H_5\,CO \atop C_6H_5\,CO\!\!>\underset{\text{Dibenzamidnatrium.}}{NNa} + H_2$$

---

[1]) *Barth* und *Senhofer* B. 9. 975.

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} 2\,C_6H_5\,.\,CO \\ C_6H_5\,.\,CO \end{matrix}\!\!>\!NNa + J_2$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5\,.\,CO \\ C_6H_5\,.\,CO \end{matrix}\!\!>\!N \;\Big|\; + 2\,NaJ$$

$$\begin{matrix} C_6H_5\,.\,CO \\ C_6H_5\,.\,CO \end{matrix}\!\!>\!N$$

Benzoylazin.

$$\text{III.}\quad \begin{matrix} C_6H_5\,.\,CO \\ C_6H_5\,.\,CO \end{matrix}\!\!>\!N \;\Big|\; + 4\,H_2O$$

$$\begin{matrix} C_6H_5\,.\,CO \\ C_6H_5\,.\,CO \end{matrix}\!\!>\!N$$

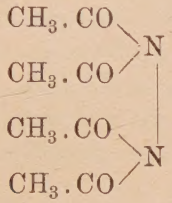
Benzoylazin [1])

$$= \underset{\text{Benzoesäure}}{4\,C_6H_5\,.\,COOH} + \underset{\text{Hydrazin}}{N_2H_4}$$

---

[1]) Anmerkung nach der Nomenclatur von *Curtius*: vgl. J. pr. Ch. (2) 39. 136. wären diese letzteren Körper einfach als Benzoylazin und Acetylazin zu bezeichnen. Aus Benzamidnatrium entsteht dagegen ein „Dibenzoylhydrazin“, dessen Constitution noch durch Vorsetzen der Silbe „symm.“ näher bezeichnet werden muss. Streng genommen ist dieser letztere Körper schon durch die Bezeichnung „s. Benzoylhydrazin“ ohne Vorsetzen der Silbe „Di“ definirt, da durch Vorsatz des Ausdruckes „symm.“ oder „s.“ eine Verwechslung mit dem „Monobenzoylhydrazin“ oder „Tribenzoylhydrazin“ ausgeschlossen ist, ebenso mit der tetrabenzoylirten Verbindung, welche ja als „Azinkörper“ präcisirt ist.

Vom Diacetamid konnte endlich ebenso die Synthese des Acetylazin

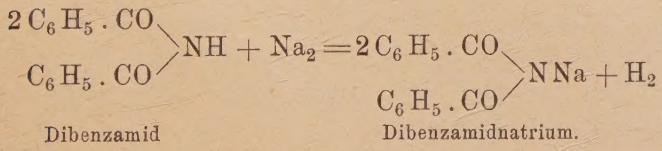


erwartet werden.

Was die Einwirkung von Natrium auf Benzamid, Dibenzamid und Acetamid bei Gegenwart eines indifferenten Mediums betrifft, so verlief dieselbe bei den ersteren Substanzen ganz in der erwarteten Weise. Unter Wasserstoffentwicklung bildeten sich Natriumsalze der betreffenden Säureamide, deren Analyse ergab, dass an Stelle von einem Wasserstoffatom ein Atom Natrium getreten ist; und zwar ist man berechtigt anzunehmen, dass das Metall ein Wasserstoffatom der Amidogruppe ersetzt hat.

Die Reactionen verliefen also wirklich und zwar in berechneter Menge im Sinne folgender Gleichungen:

$$\underset{\text{Benzamid}}{2\,C_6H_5.CONH_2} + Na_2 = \underset{\text{Benzamidnatrium.}}{2\,C_6H_5.CONNa} + H_2$$



Dibenzamid — Dibenzamidnatrium.

Das Benzamidnatrium wurde so zum ersten Male dargestellt, das Dibenzamidnatrium zeigte sich bei dieser Reaction natürlich wasserfrei, während der von *Barth* und *Senhofer* (B. 9. 975) durch Einwirkung von

Natronlauge auf Dibenzamid erhaltene Körper $^1/_2$ mol. Krystallwasser enthielt. —

Acetamid verhielt sich dagegen in einer Benzollösung der Einwirkung von Natrium gegenüber ganz anders. Es entweichen beim Kochen, neben Wasserstoff, Ströme von Ammoniak und das Product besteht aus Diacetamidnatrium. Die Reaction verläuft also nach folgendem Schema:

$$4\,CH_3.CO\,HN_2 + Na_2 = 2\,CH_3.CO\diagdown\!\diagup NNa + 2\,NH_3 + H_2$$
$$CH_3.CO\diagup$$

Acetamid — Diacetamidnatrium.

Die Natriumverbindung des Diacetamids ist bisher ebenfalls noch nicht dargestellt worden.

Löst man diese Natriumverbindungen in Wasser, so zerfallen diejenigen des Benzamids und Diacetamids sofort in Natriumhydroxyd und die Säureamide, aus welchen sie entstanden sind.

$$C_6H_5.CO.NH\,Na + H_2O = C_6H_5.CO.NH_2 + Na\,OH$$

$$CH_3CO\diagdown\!\diagup N\,Na + H_2O = CH_3.CO\diagdown\!\diagup NH + Na\,OH.$$
$$CH_3CO\diagup \qquad\qquad CH_3.CO\diagup$$

Dibenzamidnatrium ist dagegen in kalter wässeriger Lösung ziemlich beständig, obwohl es nicht gelang, den Körper daraus umzukrystallisiren. Benzamidnatrium zersetzt sich sogar schon sehr schnell in alkoholischer Lösung.

Einwirkung von Jod auf die Natriumsalzverbindungen der Säureamide.

Lässt man Jod auf die in Aether oder Benzol suspendirten trocknen Natriumsalze des Benzamids und Dibenzamids einwirken, so erhält man nach dem Abfiltriren und Verdunsten des Lösungsmittels prachtvoll krystallisirende, grün bis goldig braun gefärbte jodhaltige Verbindungen von constantem Schmelzpunkte. Die Einwirkung von Jod auf Diacetamidnatrium lieferte kein gut characterisirtes Product. Die Jodverbindungen der Säureamide weisen stets einen geringen Gehalt von Natrium auf, welcher selbst durch 30 maliges Umkrystallisiren aus siedendem Chloroform nicht entfernt werden konnte, aber trotzdem so gering ist — 1,7—2,4% Na) wurde gefunden — dass derselbe nur von einer Verunreinigung der Substanz durch eine zweite natriumhaltige Verbindung herrühren kann.

Additionsproducte von Chlor und Brom an Säureamide, namentlich an Acetamid, sind schon früher beobachtet worden, ebenso gelingt es bekanntlich, ein oder beide Wasserstoffatome des Amids in Säureamiden durch diese Halogene zu ersetzen.

Formamid absorbirt nach *Wallach*[1]) in der Kälte trockenes Salzsäuregas unter Bildung eines krystallisirten Additionsproductes. *Hofmann*[2]) erhielt durch Einwirkung von 1 mol. Brom in alkalischer Lösung auf Formamid einen sehr unbeständigen Körper von der Zusammensetzung CHO NH Br. Chlor in geschmol-

---

[1]) B. 15. 310.
[2]) B. 15. 752.

zenes Acetamid geleitet erzeugt, Acetchloramid, $CH_3\,CO\,NH\,Cl$, welches bei 110° schmilzt [1]).

Die analoge Bromverbindung $CH_3\,.\,CO\,NH\,Br + H_2O$ gewann *Hofmann* (ib.) durch Behandeln eines Gemisches gleicher Moleküle Acetamid und Brom mit Kali. Der Körper krystallisirte aus Aether in grossen Tafeln, welche bei 70—80° ihr Wasser verloren. Dieses Bromacetamid löst sich in Natronlauge unter Bildung eines in haarfeinen Krystallen sich abscheidenden Brom-Natriumsalzes von der Zusammensetzung

$$CH_3\,.\,CO\,.\,N\,.\,Br\,Na,$$

in welchem also beide Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Brom und Natrium substituirt sind. Lässt man auf Acetbromamid von neuem Brom und Kalilauge einwirken, so wird auch das zweite Wasserstoffatom der Amidogruppe durch Brom substituirt, es entsteht Acetdibromamid $CH_3\,.\,CON\,Br_2$ [2]). Letztere Substanz bildet goldgelbe Nadeln oder Blätter, welche bei 100° schmelzen. Acetdibromamid kann noch ein Molekül $Br\,Na$ addiren, es entsteht, wenn man Acetamid mit Brom in concentrirter Natronlauge stehen lässt, nach der Gleichung:

$$CH_3\,CO\,NH_2 + 2\,Br_2 + 2\,Na\,OH = CH_3\,CO\,\overset{V}{N}\,Br_2\,Na\,Br + 2\,H_2\,O + Na\,Br$$

der Körper $CH_3\,CON\left\{\begin{matrix} Br_2 \\ Na \\ Br \end{matrix}\right. + H_2\,O$, welcher in Tafeln krystallisirt, die schon beim Lösen in Wasser wieder in Bromnatrium und Acetdibromamid zerfallen.

---

[1]) *Hofmann* 15. 410.

[2]) *Hofmann* B. 5. 413.

Ueber die Einwirkung von Chlor und Brom auf Benzamid liegen nur vereinzelte, auf Dibenzamid gar keine Beobachtungen vor. *Laurent* (*Gmelin*'s Handbuch der organischen Chem. 4. Aufl. 6. 115) erhielt beim Verdunsten einer Lösung von Benzamid in Brom in der Kälte ein Additionsproduct in rubinrothen Krystallen, dessen Bromgehalt der Zusammensetzung $C_6H_5 . CO NH_2 . Br_2$ entsprach. Dieser Körper zersetzte sich schon an der Luft. Versetzt man eine kalte, wässrige Lösung von Benzamid mit Essigsäure, gibt etwas concentrirte Chlorkalklösung zu und schüttelt mit Aether aus, so erhält man eine aus Wasser umkrystallisirbare Verbindung in langen Prismen vom Schmelzpunkt 116°, welche das Monochlorsubstitutionsproduct des Benzamids von der Zusammensetzung $C_6H_5 CO NH Cl$ repräsentiren.

Die Jodverbindungen, welche ich durch Einwirkung von Jod auf Benzamid und Dibenzamid gewonnen habe, entsprechen in ihrer Zusammensetzung keinem der beschriebenen Additons- oder Substitutionsproducte von Säureamiden.

Aus den zahlreichen Analysen, welche mit Material aus sehr verschiedenen Darstellungen angestellt wurden, kann nur entnommen werden, dass die Körper auf ein Molekül Benzamid resp. Dibenzamid aufgenommen haben. Da die der Einwirkung von Jod ausgesetzten Natriumverbindungen nur, weil sie unter Wasserstoffentwicklung durch Einwirkung von Natrium auf Benzamid resp. Dibenzamid hervorgehen, als Substitutionsproducte, nicht als Additionsproducte von Metall und Säureamid betrachtet werden müssen, hätte man erwarten sollen, dass die jodhaltigen Verbindungen aus diesen nach den Gleichungen:

$$\underset{\text{Benzamid}}{C_6H_5.CONHNa} + J_2 = \underset{\text{Jodbenzamid}}{C_6H_5.CONHJ} + NaJ$$

und

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ C_6H_5.CO \end{matrix}\!\!>\!NNa + J_2 = \underset{\text{Joddibenzamid}}{\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ C_6H_5.CO \end{matrix}\!\!>\!NJ} + NaJ$$

entständen, demnach ebenfalls alsSubstitutionsproducte, und zwar von Jod am Stickstoff der Amidogruppe, aufzufassen seien.

Die Jodverbindungen wurden nun in Chloroformlösungen mit metallischem Quecksilber geschüttelt. Waren die Körper wirklich Substitutionsproducte, so konnten dieselben entweder im Sinne der Gleichungen:

$$\underset{\text{Jodbenzamid}}{2\,C_6H_5.CONHJ} + Hg = HgJ_2 + \underset{\text{Benzamidquecksilber}}{(C_6H_5.CONH)_2Hg}$$

und

$$\begin{matrix} 2\,C_6H_5.CO \\ C_6H_5.CO \end{matrix}\!\!>\!NJ + Hg = HgJ_2 + \left(\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N\right)_2 Hg$$

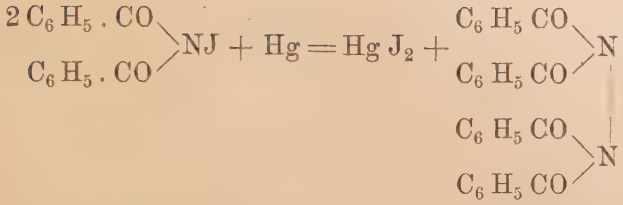
Joddibenzamid — Dibenzamidquecksilber

die Quecksilbersalze des Benzamids und Dibenzamids liefern, von welchen das erstere bereits von *Dessaignes*[1]) dargestellt worden ist, oder aber mussten, falls das Jod durch das Quecksilber einfach herausgenommen wurde, in folgender Weise:

$$\underset{\text{Jodbenzamid}}{2\,C_6H_5.CONHJ} + Hg = HgJ_2 + \underset{\text{sym. Dibenzoylhydrazin}}{\begin{matrix} C_6H_5.CONH \\ | \\ C_6H_5.CONH \end{matrix}}$$

---

[1]) Ann. 82. 234.



Joddibenzamid Benzoylazin

unter Vereinigung der Stickstoffatome zu dem gesuchten sym. Dibenzoylhydrazin resp. dem Benzoylazin führen. Das Experiment entschied aber in der Weise, dass durch Schütteln mit Quecksilber der ganze Gehalt an Jod aus der Verbindung sehr leicht entfernt wurde, das Product aber weder ein Quecksilbersalz, noch eine Azin- resp. Hydrazinverbindung repräsentirte, sondern aus einem Benzamid resp. Dibenzamid bestand. Da die Gegenwart von Wasser bei dieser Reaction ausgeschlossen wurde, können die gewonnenen Jodverbindungen demnach nur als Additionsproducte von Jod an Benzamid und Dibenzamid aufgefasst werden.

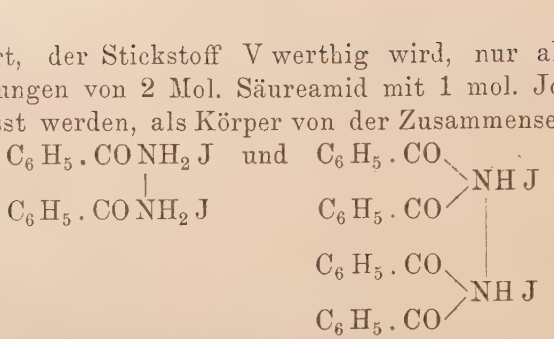
Der Körper, welchen *Laurent*[1]) durch Verdunsten einer Lösung von Benzamid mit Brom erhielt, entsprach einem einfachen Additionsproduct von 2 Atom Brom an ein mol. Benzamid $= C_6H_5 . CO NH_2 . Br_2$. Die von mir dargestellten Körper enthalten aber nur 1 At. Jod auf 1 mol. Säureamid; dieselben können also nicht der Zusammensetzung

entsprechen, sondern können, so lange man die Anschauung beibehält, dass, sobald die Amidogruppe Jod

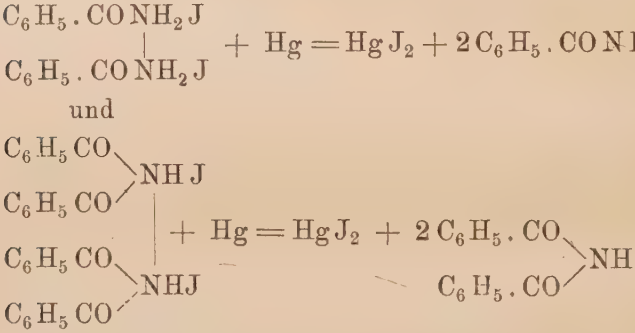
---

[1]) loc. cit.

addirt, der Stickstoff V werthig wird, nur als Verbindungen von 2 Mol. Säureamid mit 1 mol. Jod aufgefasst werden, als Körper von der Zusammensetzung:



Diese Additionsproducte müssen, sobald das Jod durch Quecksilber weggenommen wird, nach den Gleichungen:



in 2 mol. Benzamid, resp. Dibenzamid zerfallen.

Der geringe Natriumgehalt, welcher, wie schon erwähnt, nicht durch Umkrystallisiren der Verbindung entfernt werden konnte, rührt vielleicht von einer Beimengung von Substanzen her, welche nach Art der von *Hofmann* (l. c.) dargestellten Bromide des Acetamids

III V

$CH_3CO.N.BrNa$ oder $CH_3.CONNaBr.Br_2$

zusammengesetzt sind. Kocht man die Jodverbindungen mit Wasser, so entweicht die Hauptmenge des Jods mit den Dämpfen und nach dem Extrahiren des Benz-

amids resp. Dibenzamids hinterbleibt eine kleine Menge von reinem Jodnatrium.

Da diese Jodverbindung auf Grund obiger Reaction unzweifelhaft als Additionsproducte von Halogene an Säureamid aufgefasst werden müssen, sollte man glauben, das schon die beschriebenen Natriumverbindungen ebenfalls Additions- und nicht Substitutionsproducte des Benzamids resp. Dibenzamids repräsentiren. Hält man daran fest, dass das Benzamidnatrium z. B. wirklich der Formel $C_6H_5 . CONHN_2$ entspricht — die Analyse konnte hierüber nicht mit Sicherheit entscheiden, da die Substanz sich nicht unzersetzt umkrystallisiren lässt — so lässt sich die Bildung eines Körpers $(C_6H_5 . CONH_2J)_2$ aus diesem Satze durch Einwirkung von Jod kaum zwanglos erklären. Woher soll das 2. Wasserstoffatom der Amidogruppe, welches die Jodverbindung in Folge ihrer glatten Spaltung durch Quecksilber in Jodquecksilber und Benzamid enthalten muss, genommen werden? Die Einwirkung des Jods auf Natriumbenzamid bildet allerdings durchaus keine quantitativ verlaufende Reaction. Es hinterbleibt ein Rückstand, welcher neben Jodnatrium sehr viel Jod enthaltende organische Substanzen enthält, welchem siedender Aether, kochendes Chloroform oder Benzol schliesslich nichts mehr von der Verbindung $(C_6H_5 . CONH_2J)_2$ entzieht. Man gewinnt nur etwa den 3. Theil der erwarteten Menge von Jodadditionsproduct. Aus dem Rückstand kann man durch Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Joddämpfen noch reichlich Benzamid regeneriren. Nimmt man demnach an, dass dieser Rückstand Jodsubstitutionsproducte des Benzamids enthält, welche in Verbindung mit Jodnatrium durch Aether oder Benzol nicht extrahirt

werden, so liesse sich denken, dass die Einwirkung von Jod auf Benzamidnatrium etwa im Sinne folgender Schemata verlaufen sein könne.

(Setzt man eine ätherische Jodlösung zu Benzamidnatrium, so kenn man deutlich beobachten, wie die rothe Farbe derselben verschwindet und einer gelben Platz macht. Es entsteht ein Körper von der Zusammensetzung $C_6H_5 . CO NH Na J$. —)

$$C_6H_5 . CO \overset{|}{N}H Na J$$

I. $$2\,C_6H_5 . CO NH Na + J_2 = C_6H_5 . CO . \overset{|}{N}H Na J$$
$$C_6H_5 . CO . \overset{|}{N}H Na J$$

Auf dieses Additionsproduct wirkt Jod (2 mol.) weiter substituirend ein, indem unter Jodwasserstoffbildung ein Körper

$$C_6H_5 . CO . NJ . Na J$$
$$C_6H_5 . CO . \overset{|}{N}J . Na J$$

entsteht, welcher ähnlich wie das Acetdibromamidbromnatrium $CH_3 CO — NBr Na Br_2$ von *Hofmann* [1]) constituirt ist.

II. $$C_6H_5\ CO NH NaJ \qquad C_6H_5 . CO NJ Na J$$
$$\overset{|}{C_6H_5} . CO \overset{|}{N}J NaJ + 2J_2 = \overset{|}{C_6H_5} . CO \overset{|}{N}J Na J + 2\,JH$$

Diese Verbindung setzt sich mit der Jodwasserstoffsäure natürlich sofort unter Abspaltung von Jodnatrium um.

III. $$C_6H_5 . CO NJ NaJ \qquad C_6H_5 . CO NJ HJ$$
$$\overset{|}{C_6H_5} . CO \overset{|}{N}J NaJ + 2JH = \overset{|}{C_6H_5} . CO \overset{|}{N}J HJ + 2Na J$$

---

[1]) loc. cit.

Aus 2 Molekülen von letzterer Substanz könnte dann unter gleichzeitiger Bildung eines substituirten Dijoddibenzamids und Jod nach der Gleichung:

IV. $\begin{matrix} C_6H_5.CONJHJ \\ | \\ C_6H_5.CONJHJ \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.CONH_2J \\ | \\ C_6H_5.CONH_2J \end{matrix} + 2C_6H_5.CONJ_2.J_2$

die gefundene Jodverbindung des Benzamids

$$\begin{matrix} C_6H_5.CONH_2J \\ | \\ C_6H_5.CONH_2J \end{matrix}$$

entstehen. Der Process würde also zusammengefasst im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$4\,C_6H_5.CONHNa + 3J_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CONH_2J \\ | \\ C_6H_5.CONH_2J \end{matrix} + 2C_6H_5.CONJ_2.J_2 + 4NaJ.$$

Ganz zwanglos würde sich aber die Entstehung des Körpers

$$\begin{matrix} C_6H_5.CONH_2J \\ | \\ C_6H_5.CONH_2J \end{matrix}$$

durch Einwirkung von Jod auf Benzamidnatrium erklären, wenn man annimmt, dass dasEinwirkungsproduct von Natrium auf Benzamid bereits ein Additionsproduct und kein Substitutionsproduct des Benzamids ist. Diesem Natriumsalze käme die Zusammensetzung

$$\begin{matrix} C_6H_5.CONH_2Na \\ | \\ C_6H_5.CONH_2Na \end{matrix}$$

zu. Und das Jodadditionsproduct entstünde dann aus dem Natriumsalze nach der einfachen Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CONHNa \\ | \\ C_6H_5.CONHNa \end{matrix} + 2J_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CONH_2J \\ | \\ C_6H_5.CONH_2J \end{matrix} + 2NaJ.$$

Die Erscheinungen, welche bei der Einwirkung von Natrium auf Benzamid in einer Benzollösung auftreten, berechtigen allerdings nur zu der Annahme, dass dem Product die Zusammensetzung $C_6H_5 . CONHNa$ entspricht. Es entwickelt sich reichlich Wasserstoff, wenn auch niemals soviel aufgefangen werden konnte, als der Reaction

$$2\,C_6H_5 . CONH_2 + Na_2 = 2\,C_6H_5 . CONHNa + H_2$$

entspricht.

Aber die Ausbeute an Natronsalz ist nahezu quantitativ und die Analyse des unmittelbar gewonnenen Products führte stets zu der Formel $C_6H_5 . CONHNa$, wenn auch die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes nicht als zwingend angesehen werden kann.

Trotz alledem spricht sowohl das Verhalten des Benzamidnatriums beim Destilliren, als ganz besonders die Unfähigkeit dieses Körpers sich glatt mit Säurechloriden unter Bildung von Diacidylamiden umzusetzen nachdrücklich für die Auffassung, dass die Producte der Einwirkung von Natrium auf Säureamide Additionsproducte nicht Substitutionsproducte der Amide sind.

Was zunächst das Verhalten des reinen Natriumbenzamids beim Destilliren betrifft, so documentirt sich ein grösserer Reichthum an Wasserstoff, als der Zusammensetzung $C_6H_5 . CONHNa$ entspricht, sofort dadurch, dass Ströme von Ammoniak entweichen, während das Destillat zu mehr als $^3/_4$ aus reinem Benzol besteht, Erscheinungen, welche mit der Zersetzung eines Natrium substituirten Benzamids schlechterdings nicht in Einklang zu bringen sind.

Von grösserem Gewicht für die Betrachtung des Natriumbenzamids im Sinne eines Additionsproducts ist aber das Verhalten gegen Säurechloride.

Schon *Dessaignes*[1]) hat das Quecksilbersalz des Benzamids $(C_6H_5.CONH)_2Hg$, welches durch Kochen von Benzamid mit Quecksilberoxyd in wässriger Lösung entsteht, der Einwirkung von Chlorbenzoyl unterworfen und gefunden, dass unter heftiger Reaction Quecksilberchlorid, Benzoesäure und Benzonitrie entsteht, während man einen glatten Umsatz in Dibenzamid und Quecksilberchlorid nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CONH \\ C_6H_5.CONH \end{matrix}\!\!>\!Hg + 2\,C_6H_5\,COCl$$

$$= \begin{matrix} 2\,C_6H_5.CO \\ C_6H_5.CO \end{matrix}\!\!>\!NH + HgCl_2$$

erwarten sollte.

Oppenheim (B. VI 1392) stellte von demselben Quecksilberbenzamid durch genaue Analyse fest, dass dasselbe als Substitutions- nicht als Additionsproduct aufgefasst werden müsse, erhielt jedoch bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur schon Schwefelquecksilber, Benzamid und Benzonitrie, während man nach der Reaction

$$\begin{matrix} C_6H_5.CONH \\ C_6H_5.CONH \end{matrix}\!\!>\!Hg + CS_2 = HgS + \begin{matrix} C_6H_5.CONH \\ C_6H_5.CONH \end{matrix}\!\!>\!CS$$

die Entstehung eines Dibenzoylthioharnstoffs hätte erwarten müssen. Wenn dem Benzamidnatrium nun die

---

1) Ann. ch. phys. (3) 34. p. 146.

Formel $C_6H_5 . CONHNa$ zukommt, so ist gar nicht zu verstehen, dass, falls ein Säurechlorid, z. B. Benzoylchlorid, überhaupt darauf einwirkt, der Umsatz in Kochsalz und Dibenzamid nicht ganz glatt nach der Gleichung $C_6H_5 . CONHNa + C_6H_5 COCl = NaCl + (C_6H_5 . CO)_2 NH$ vor sich gehen sollte.

In der That vollzieht sich eine äusserst heftige Reaction, wenn man ein mol. Chlorbenzoyl auf ein mol. in trocknem Aether suspendirtes Benzamidnatrium einwirken lässt. Der Geruch des Säurechlorids ist in wenig Augenblicken verschwunden. Filtrirt man nun die ätherische Lösung von dem Rückstande ab, kocht letzteren wiederholt mit Aether aus und lässt die ätherischen Auszüge verdunsten, so hinterbleibt ein dickes, fast neutral reagirendes Oel, welches im Vacuum nur schwierig zu einer unter 90° schmelzenden Masse erstarrt und keine Spur von Dibenzamid enthält. Kocht man dasselbe mit Wasser, erhält man viel Benzamid neben Benzoesäure und dem Geruch nach Benzonitrie, aber ebenfalls kein Dibenzamid. Lässt man aber mehr als ein Molekül Benzoylchlorid in der Kälte mit Benzamidnatrium in Berührung, so wirkt das 2. mol. selbst nach monatlangem Stehen kaum auf die Verbindung ein, digerirt man aber die Masse am Rückflusskühler, so verschwindet der Geruch des Säurechlorids allmählig, während Salzsäure entweicht. Der Rückstand besteht aus fast reinem Tribenzamid

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CO \\ C_6H_5 . CO \\ C_6H_5 . CO \end{matrix} \!\!> N$$

einen Körper, welcher bisher noch nicht dargestellt werden konnte.

Ganz entsprechend erhält man durch Einwirkung anderer Säurechloride wie Phtalylchlorid, Acetylchlorid erst bei längerem Erhitzen fassbare Producte, welche aber sich nicht als einfache substituirte Ammoniake auffassen lassen, indem die Analyse der Verbindungen z. Th. sehr complicirte Formeln ergaben, welche keine einfache Deutung über den Verlauf der entsprechenden Reactionen zuliessen.

Auch Benzylchlorid und Jodalkyle wirken auf das Natriumsalz des Benzamids ein, man erhält aber, wie es scheint, niemals die zu erwartenden normalen Substitutionsproducte. Ebenso konnte durch Einwirkung gleicher Moleküle von monochloressigsaurem Natron und Benzamidnatrium, wobei eine sehr heftige Reaction schon in der Kälte in ätherischer Lösung eintritt, keine Spur von gebildeter Hippursäure beobachtet werden, wie man nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . CO NH Na + Cl . CH_2 . COO Na$$
$$= C_6H_5 . CO . NH . CH_2 COO Na + Na Cl$$

mit Sicherheit hätte erwarten dürfen, falls das Natriumsalz des Benzamids wirklich als Substitutionsproduct aufzufassen ist. —

Die Möglichkeit einer Reihe von glatten Synthesen durch die Einwirkung von halogenisirten, organischen Körpern auf Benzamidnatrium herbeizuführen, wurde durch die beschriebenen Eigenschaften dieser Verbindung leider verhindert.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Natrium auf Benzamid, Dibenzamid und Acetamid.

1. Benzamidnatrium $C_6H_5 . CONHNa$.

Darstellung: 50 gr bei 80° getrocknetes, reines Benzamid werden in einem Rundkolben von 1 l Inhalt mit 300 gr trockenem Benzol versetzt, 8,5 gr (berechnet auf 1 at. Na = 9,5 gr) Natrium in Drahtform zugegeben, und die Masse solange am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, bis das Metall völlig verschwunden ist. Unter regelmässig andauernder Wasserstoffentwicklung scheidet sich das Benzamid als überaus feine, schneeweisse Masse aus. Erst durch etwa 30 ständiges Kochen wird die Operation vollständig beendet, da die letzten Reste Natrium von dem ausgeschiedenen Salze umhüllt nur schwierig in Reaction treten.

Man saugt die ausgeschiedene Masse gut ab und bringt dieselbe sofort in einem *Drechsel*'schen Extractionsapparat auf ein geräumiges Faltenfilter, um die kleine Menge an überschüssigem Benzamid durch etwa 20 stündiges Auskochen mit Aether vollständig zu ent-

fernen. Der Rückstand der ätherischen Lösung besteht ohne umkrystallisirt zu werden aus reinem Benzamid, da das Natriumsalz in Aether ganz unlöslich ist.

0.1067 gr Rückstand mit CuO verbrannt gaben 0,8 cb. N bei 8° und 752 mm.

Berechnet auf $C_6H_5.CONH_2$ p. c.	Gefunden p. c.
N = 14 11.58 N	12.08 N.

Man leitet einen Strom trockener Luft durch den Extractionsapparat bis die letzten Spuren von Aether entfernt sind, klopft den Inhalt des Filters in eine grosse Reibschale, zerdrückt die Masse schnell und leicht zu einem feinen Pulver und bewahrt dieses in einem Exsiccator über Kali und Schwefelsäure auf.

Das unter solchen Vorsichtsmassregeln dargestellte Produkt ist völlig rein und ergibt die Zusammensetzung $C_6H_5.CO.NH.Na$.

I. 0.1982 gr gaben mit chroms. Blei verbrannt 0.4225 gr CO_2 und 0.0900 gr H_2O;

I. 0 2320 gr gaben mit chroms. Blei verbrannt bei 15° C. und 737 mm Druck 20 ccm N;

II. 0.1125 gr gaben mit chroms. Blei verbrannt bei 7° C und 735 mm Druck 9.8 ccm N;

I. 0.3765 gaben mit H_2SO_4 eingedampft 0,1880 gr Na_2SO_4; entsprechend 0.0609 gr Na.

II. 0.3176 gr gaben mit H_2SO_4 eingedampft 0.1588 gr Na_2SO_4.

III. 0.4640 gr gaben mit H_2SO_4 eingedampft 0.2240 gr Na_2SO_4.

IV. 0.3658 gr gaben mit H_2SO_4 eingedampft 0.1900 gr Na_2SO_4.

V. 0.3658 gr gaben mit H_2SO_4 eingedampft 0.1758 gr Na_2SO_4

NB. Die Substanz zu den Natriumbestimmungen III. IV und V rührt von verschiedenen Darstellungen von Benzamidnatrium her, bei welchem der *Drechsel*'sche Extractionsapparat nicht angewandt wurde.

	Berechnet auf $C_6H_5.CO.NHNa$ p. c.		Gefunden p. c.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_7	= 84	58.74 C	58.13 C	—	—	—	—
H_6	= 6	4.19 H	5.08 H	—	—	—	—
H_{14}	= 14	9.79 N	9.78 N	9 N	—	—	—
Na	= 23	16.08 Na	16.18 Na	16.19	15.51	16.70	15 55
O	= 16	11.20 O	13.83 O	—	—	—	—
M	= 143	100.00	100.00	—	—	—	—

Benzamidnatrium bildet ein äusserst fein vertheiltes, weisses, krystallinisches Pulver, welches im polarisirten Lichte unter dem Microscop betrachtet, sich in kleine, lebhaft polarisirende Täfelchen auflöst. Es ist in Benzol, Chloroform und Aether unlöslich. Der Körper wird von Alkohol sehr leicht aufgenommen, lässt sich aber nicht unzersetzt daraus umkrystallisiren.

Benzamidnatrium zerfällt in Berührung mit Wasser sofort unter sehr geringer Gasentwicklung in Kohlensäure, Natriumhydroxyd und Benzamid.

$$C_6H_5CONHNa + H_2O = C_6H_5.CONH_2 + NaOH.$$

Schon an feuchter Luft tritt dieselbe Zersetzung ein, wobei sich auch etwas Ammoniak bildet. Das ausgeschiedene Benzamid wurde abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt, Schmelzpunkt 126° C.

0,1060 gr gaben mit Cu O verbrannt bei 7° C. und 740 mm 10.6 ccm N.

Berechnet auf $C_6H_5.CO.NH_2$ p. c.	Gefunden p. c.
N = 14 — 11,58 N	11.80 N.

Benzamidnatrium zersetzt sich über 300°, bei welcher Temperatur der Körper noch ganz unverändert ist, wesentlich unter lebhafter Entwicklung von Benzoldämpfen und Ammoniak. Der Rückstand besteht zum grossen Theil aus kohlensaurem Natrium. 15 gr reines Benzamidnatrium wurde in einem Fractionskölbchen erhitzt und die übergehenden Producte aufgefangen. Es entweichen unter gleichzeitiger Destillation einer Flüssigkeit, welche zwischen 70—100 überging, viel ammoniakalische Gase. Letztere wurden von verdünnter Salzsäure vollständig absorbirt, mit Platinchlorid versetzt und in dem ausfallenden Platindoppelsalz, welches sich im polarisirten Lichte als völlig isotrop erwies, der Gehalt an Metall bestimmt.

0.5240 gr bei 100° getrocknetes Salz hinterliessen nach dem Glühen 0.2301 gr Pt.

Berechnet auf $(NH_4Cl)_2PtCl_4$		Gefunden p. c.
Pt = 197	44.17 Pt	43.91 Pt.

Bei weiterem Erhitzen des Rückstandes begann das Thermometer zu steigen und zwischen 180—190° distillirten geringe Mengen einer nach Benzonitrie riechenden Flüssigkeit über. Der Rückstand enthielt keine cyanwasserstoffsauren Salze, nur viel kohlensaures Natrium.

Erhalten wurden $7^1/_2$ gr Destillat. Der zwischen 70—100 gr übergegangene Antheil wurde über Natrium, welches auf die Flüssigkeit nicht einwirkte, rectificirt und ergab 4 gr einer bei 78.5 und 79.5 siedenden

Flüssigkeit, welche bei der Analyse die Zusammensetzung CH ergab, und mit Salpetersäure eine flüssige Nitroverbindung lieferte, welche mit Sn und HCl reducirt, alle charakteristischen Reactionen des Anilin zeigte. Der erhaltene Körper ist demnach Benzol.

0.1785 gr Substanz gaben mit Cu O verbrannt 0.1282 gr H_2O und 0.6029 CO_2.

Berechent auf C_6H_6		Gefunden p. c.
$C_6 = 72$	92.30 C	92.10 C
$H_6 = 6$	7.70 H	7.98 H
M = 78	100.00	100.08

Der zwischen 180—190° siedende Antheil des Destillates ergab bei weiterem Fractioniren 0,6 gr einer Flüssigkeit vom Geruch des Benzonitries, welche zwischen 180—183° siedete, beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak entwickelte und nach dem Ansäuren der alkalischen Lösung eine Säure lieferte, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 120° schmolz und auch alle sonstigen Eigenschaften der Benzoesäure besass. Die Produkte der trockenen Destillation von Benzamidnatrium bestehen demnach hauptsächlich aus Kohlensäure, Benzol und Ammoniak, daneben bilden sich kleine Mengen von Benzonitrie und von Blausäure. Letztere wurde als Berlinerblau aus der wässrigen Lösung des Rückstandes gefällt.

2. Dibenzamidnatrium.

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CO \\ C_6H_5 . CO \end{matrix} \Big\rangle N . Na.$$

Dibenzamidnatrium wurde nach der von *E. Fischer* und *Troschke* (B. 13.608) angegebenen Methode durch Einwirkung von einem Gemenge von conc. reiner Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid auf Benzonitrie hergestellt.

40 gr Dibenzamid wurden in 200 gr trockenem Xylol mit 4.5 gr (Theorie 4.1 gr) Natrium versetzt und etwa 30 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Reaction verläuft genau so wie beim Benzamid; ausser Wasserstoff entwich kein ammoniakalisches Gas. In dem siedenden Xylol behält das geschmolzene Natrium seine blanke Oberfläche und tritt allmählig vollständig in Reaktion. Da Dibenzamidnatrium in Aether löslich ist, wurde dasselbe nach beendeter Reaction im *Drechsel*'schen Extractionsapparat durch dieses Lösungsmittel von der kleinen Menge überschüssigem Natrium getrennt und nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum in krystallinischer Form ganz rein gewonnen. Die Substanz erwies sich bei der Analyse als wasserfrei, während das von *Barth* und *Senhofer* (B. 9.975) aus Natronlauge und Dibenzamid dargestellte Natriumdibenzamid $^1/_2$ mol. Wasser enthält.

0.2312 gr gaben mit chroms. Blei verbrannt bei 9^0 und 734 mm 11.8 ccm N.

0.2715 gr gaben mit chroms. Blei verbrannt 0.6745 gr CO_2 und 0.1371 gr H_2O.

0.2137 gr gaben mit H_2SO_4 eingedampft 0.0651 gr Na_2SO_4.

Berechnet auf $C_6H_5 . CO \diagdown N Na \diagup C_6H_5 . CO$			Gefunden p. c.
	p. c.		
C_{14}	— 168 —	68.01 C	67.74 C
H_{10}	— 10 —	4.04 H	5.61 H
N	— 14 —	5.66 N	5.92 N
Na	— 23 —	9.31 Na	9.87 Na
O_2	— 32 —	12.98 O	10.86 O
M	= 247 —	100.00	100.00

Dibenzamidnatrium bildet ein weisses, glänzendes Pulver, welches aus kleinen anisotropen Täfelchen besteht. Das Salz löst sich in siedendem Aether ziemlich leicht auf. Von Benzol und Xylol werden ebenfalls kleine Mengen aufgenommen. Der Körper ist viel beständiger als die entsprechende Verbindung des Benzamids. Aus Alkohol lässt er sich ohne Zusetzung umkrystallisiren. Er schmilzt bei 150° zu einer klaren Flüssigkeit und erstarrt bei 230° wieder zu einer festen krystallinischen Masse, welche bis 300° erhitzt, nicht wieder schmilzt und sich in Wasser leicht auflöst. Dibenzamidnatrium liefert bei der Destillation kaum Spuren von Benzol.

In conc. Natronlauge löst sich Dibenzamidnatrium, ohne Zersetzung zu erleiden, auf; von reinem Wasser aber wird es namentlich in der Wärme schnell verändert. Die frische Lösung des Salzes in Wasser gibt mit den Salzlösungen der meisten Schwermetalle schwer oder unlösliche Niederschläge. Das Silbersalz $AgN(C_6H_5CO)_2$ ist bereits von *Barth* und *Senhofer* (loc. cit.) beschrieben worden.

Trägt man Benzamidnatrium in verdünnte Schwefelsäure ein, so scheidet sich ohne jede Spur von Gasentwicklung Dibenzamid ab, welches aus Wasser umkrystallisirt den Schmelzpunkt 147° zeigte.

0.1525 gr gaben mit Cu O verbrannt bei 7° und 736 mm 8.4 ccm N.

Berechnet auf $(C_6H_5.CO)_2NH$.	Gefunden p. c.
N = 14 — 6.22 N	6.46 N

3. Einwirkung von Natrium auf Acetamid und Diacetamidnatrium.

$$CH_3CO\diagdown\!\diagup N\,Na.$$
$$CH_3.CO\diagup$$

Wie im theoretischen Theile dieser Abhandlung schon ausgeführt wurde, verläuft die Reaction in diesem Falle unter Wasserstoff- und Ammoniakabspaltung. Es ensteht unter Einwirkung von Natrium auf Acetamid Diacetamidnatrium nach der Gleichung:

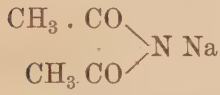
$$4\,CH_3.CONH_2 + Na_2 = 2\,CH_3.CO\diagdown\!\diagup N\,Na$$
$$CH_3.CO\diagup$$
$$+ 2\,NH_3 + H_2.$$

50 gr frisch destillirtes Acetamid vom constanten Siedepunkt 222° wurden in einer Lösung von 200 gr Benzol mit 10 gr ($^1/_4$ mol.) Natriumdraht zum Kochen erhitzt. Unter lebhafter Wasserstoffentwicklung scheidet sich ein gelbliches Oel aus, wahrscheinlich Acetamidnatrium $CH_3.CO\,NH\,Na$, welches allmählich, während das Natrium und Ammoniak in Strömen entweicht, verschwindet, in eine feste blättrige, krystallinische Masse übergeht. Diese wurde, wie die oben be-

schriebenen Salze im *Drechsel*'schen Apparate gereinigt, getrocknet und der Gehalt an Natrium bestimmt.

1. 0.1132 gr gaben mit H_2SO_4 eingedampft 0.0729 gr Na_2SO_4.
2. 0.1859 gr gaben mit H_2SO_4 eingedampft 0.1228 gr Na_2SO_4.
3. 0.1850 gr gaben mit H_2SO_4 eingedampft 0.1197 gr Na_2SO_4.

Berechnet auf



$Na = 23 - 18.6\,Na$

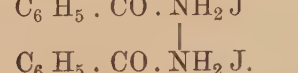
Gefunden:

1. 20.86 Na 2. 21.39 Na
3 20.96 Na.

Die Natriumbestimmung 3. rührt von einer zweiten Darstellung von Diacetamidnatrium her. Diacetamidnatrium besteht aus lebhaft polarisirenden Blättern, welche sich auf Zusatz von Wasser sofort zersetzen und nicht umkrystallisirt werden können. Da es sich zeigte, dass der Körper kein gut characteristisches Jodadditionsproduct lieferte, wurde die Substanz nicht näher untersucht.

Einwirkung von Jod auf Benzamidnatrium und Dibenzamidnatrium.

I. Jodbenzamid.



100gr Benzamidnatrium werden in 1500 gr trocknem Aether suspendirt und nach und nach zunächst ½ mol.

Jod = 88 gr in 250 gr Aether gelöst unter Schütteln zufliessen lassen.

Anfangs schlägt die rothe Farbe der Jodlösung in hellgelb um, sobald dieselbe mit dem Natriumsalz in Berührung tritt. Später erhält man eine tief roth gefärbte Flüssigkeit, welche einige Stunden mit dem Natronsalz digerirt wurde. Die heisse Flüssigkeit wurde abgegossen und der Rückstand so lange im Extractionsapparat durch Aether erschöpft, als das Filtrat noch stark gefärbt erschien. Nach dem Einengen der ätherischen Auszüge krystallisirte die Jodverbindung in goldig grünen Prismen in beträchtlichen Mengen aus. Es wurden im Ganzen jedoch nur etwas mehr als 50 gr erhalten. Der Rückstand wurde daher nochmals mit 88 gr Jod derselben Operation unterworfen, wie das frische Natriumsalz, wodurch aber nur noch etwa 10 gr an der Jodverbindung gewonnen wurden. Es blieb sehr viel überschüssiges, freies Jod in der Mutterlauge zurück. Der Rückstand bildet schliesslich ein feines, hellgelbes Pulver, das beim Liegen an feuchter Luft sich immer wieder röthet, viel organische Substanz noch enthält und beim Kochen mit Wasser Massen von Joddämpfen ausstösst. Es entstehen neben dem Additionsprodukt zweifellos noch Jodsubstitutionsprodukte des Benzamids und Benzamidnatriums, welche durch Aether der Masse nicht entzogen werden. Durch Digeriren mit Alkohol konnte aus diesen Rückständen kein gut characterisirter Körper isolirt werden. Nach dem Kochen mit Wasser schied die Flüssigkeit beim Einengen Benzamid, Benzoesäure und schliesslich Jodnatrium in beträchtlichen Mengen aus.

Die erhaltene einmal aus Aether umkrystallisirte Jodverbindung hinterliess beim Erhitzen Jodnatrium; gefunden bis zu 3 % Na.

0.1702 gr gaben mit H_2SO_4 eingedampft 0.01588 gr Na_2SO_4 = 3.01 % Na.

Dieselbe wurde deshalb aus siedendem Chloroform, aus welchem Mittel die Verbindung sich sehr leicht wieder ausscheidet, umkrystallisirt; aber selbst nachdem diese Operation nahezu 30 mal wiederholt worden war, wobei aus 10 gr angewandter Substanz noch 0,4 gr krystallisirtes Product erhalten wurde, ging der Natriumgehalt nur auf 2.11 % zurück.

0.2835 gr gaben mit H_2SO_4 eingedampft 0.0264 gr Na_2SO_4 = 2.11 % Na.

0.2145 gr gaben ebenso behandelt 0.0145 gr Na_2SO_4 = 2.18 % Na.

20 gr grobkrystallisirte Substanz wurde hierauf im *Drechsel*'schen Apparate 48 Stunden lang mit Aether behandelt, wobei nur 8.5 gr aus dem Filtrat sich ausschieden während das Uebrige auf dem Filter noch ungelöst zurückblieb.

Mit den beiden so geschiedenen Proben wurden Natriumbestimmungen ausgeführt, wobei sich fand, dass der Gehalt von 2.5 % Na unverändert geblieben war.

0.2855 gr des krystallinischen Rückstandes gaben mit H_2SO_4 eingedampft 0.0264 gr Na_2SO_4 = 2.59 % Na.

0.141 gr des aus dem Extract krystallisirten Produktes gaben mit H_2SO_4 eingedampft 0.0111 gr Na_2SO_4 = 2.59 % Na.

Da wie oben schon angeführt der Natriumgehalt nur einer Verunreinigung zugeschrieben werden kann, wurde schliesslich noch versucht, die Jodverbindung durch Destillation zu reinigen. Jodbenzamid destillirt scheinbar unzersetzt; es entweichen keine Joddämpfe, die Substanz verflüchtigt sich bei 300° als gelbrother Dampf und jeder Tropfen des Destillates erstarrt sofort wieder krystallinisch. Krystallisirt man letzteres aber aus Alkohol um, so scheidet sich nicht mehr Jodbenzamid aus, sondern aus einer Jodtinktur krystallisirt reines Benzamid, das nach 2maligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 126° zeigte. Ich habe, angeregt von dieser Spaltung des Additionsproduktes in Jod und Benzamid durch Destilliren, versucht, ob eine sehr concentrirte Jodtinktur durch tagelanges Kochen überhaupt auf Benzamid einwirken könne. Letztere Substanz schied sich aber unverändert wieder aus, verlor beim Trocknen an der Luft ihre Farbe vollständig und zeigte, auch ohne umkrystallisirt werden zu müssen, den Schmelzpunkt des reinen Benzamids.

Die Analysen ergaben in Folge der Unmöglichkeit, das Natrium vollständig zu entfernen, keine scharfen Zahlen, lassen aber die Zusammensetzung $C_6H_5 . CONH_2J$, welche also zu der Formel

$$C_6H_5 . CO . NH_2J$$
$$C_6H_5 . CO . NO_2J$$

verdoppelt werden muss, deutlich erkennen Auch der grosse Jodgehalt der Substanz scheint bei den Verbrennungsanalysen unsichere Resultate zu veranlassen.

1. 0.1755 gaben mit chroms. Blei verbrannt 0.2230gr CO_2 und 0.0528 gr H_2O.
2. 0.3459 gaben mit chroms. Blei verbrannt 0.4320gr CO_2 und 0.0846 gr H_2O.

3. 0.3120 gaben mit chroms. Blei verbrannt 0.4034gr CO_2 und 0.0826 gr H_2O.
4. 0.2430 gaben mit chroms. Blei verbrannt 0.3160gr CO_2 und 0.0850 gr H_2O.
1. 0.5449 gaben bei 745 mm und 14.5° 30.4 ccm N.
2. 0.4279 gaben bei 739 mm und 14.0° 22.6 ccm N.
3. 0.4810 gaben bei 744,5 mm und 13° 27.6 ccm N.
1. 0.1665 gr gaben nach *Carius* 0.1600 Ag J.
2. 0.5433 gr „ „ „ 0.4725 Ag J.

	Berechnet auf $(C_6H_5 . NH_2 J)_2$	Gefunden				
C_7 = 84	33.87C	1. 34.64C	2. 33.38C	3. 35.26C	4. 35.47 C	
H_7 = 7	2.82H	3.34H	2.71H	2.94H	3.88H	
N = 14	5.64N	6.41N	6.04N	6.64N	—	
J = 127	51 20 J	52.92 J	47.00 J	—	—	
O = 16	6.47 O	3.69 O	10.87 O	—	—	
M = 298.2	100.00	100.00	100.00	—	—	

Der Jodgehalt wurde auch durch Kochen mit Wasser, Ueberdestilliren des Jods in eine Jodkaliumlösung und schliesslich durch Filtriren mit Natriumhyposulfit bestimmt. Es ergab sich hierbei weniger Jod, als nach Carius. Der Rückstand wurde zur Trockne verdampft und das ausgeschiedene Benzamid durch Aether entfernt, worauf reines Jodnatrium zurückblieb.

1. 0.1054 gr Substanz mit Wasser gekocht und das Jod in JK aufgefangen, verbrauchten 3.8 ccm $^1/_{10}$ nor. $Na_2S_2O_3$.
2. 0.1311 gr ebenso behandelt, verbrauchten 4.8 ccm $^1/_{10}$ nor. $Na_2S_2O_3$.

Berechnet auf $(C_6H_5CONH_2J)_2$	Gefunden
$J = 127 - 51.20\ J$	1. 45.70 J 2. 46.42 J.

0.1376 von Benzamid befreiter Rückstand aus H_2O umkrystallisirt ergab mit H_2SO_4 eingedampft 0.0612 gr Na_2SO_4.

Berechnet auf Na J	Gefunden
$Na = 23 - 15{,}3$ Na	14.7 Na.

Benzamid entstanden durch Kochen der Jodverbindung mit H_2O; Schmelzpunkt 126°; einmal aus H_2O umkrystallisirt.

0.1067 gr Substanz gaben mit CuO verbrannt bei 8° und 752 mm 10.8 N.

Berechnet auf $C_6H_5 . CO . NH_2$	Gefunden
$N = 14 - 11.58$ N	12.08 N

Jodbenzamid krystallisirt in langen haarförmigen, grünen Prismen mit goldiger Oberflächenfarbe.

Die Krystalle zeigen schönen Pleochroismus.

Es schmilzt zwischen 111 und 112° unzersetzt. Die Verbindung ist in kaltem Aether schwer löslich, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in kaltem Eisessig und ziemlich leicht löslich in siedendem Aether und Chloroform. Durch Kochen mit Alkohol, noch schneller mit Wasser wird Jodbenzamid zersetzt.

Einwirkung von metallischem Quecksilber auf Jodbenzamid.

Schüttelt man eine Lösung von Jodbenzamid in Chloroform mit reinem, metallischem Quecksilber, so entfärbt dieselbe sich in der Kälte nach wenigen Augenblicken vollkommen. Das Filtrat wurde verdunstet, der Rückstand mit trocknem Aether wieder

aufgenommen, und die sich in Blättern ausscheidende Verbindung, welche den Schmelzpunkt 126° sofort zeigte, analysirt.

0.0965 gr gaben mit CuO verbrannt 0.2455 gr CO_2 und 0.054 gr H_2O.

Berechnet auf $C_6H_5.CONH_2$		Gefunden
$C_7 = 84$	69.42 C	69.22 C
$H_7 = 7$	5.78 H	6.20 H

Der von der Chloroformlösung abfiltrirte Rückstand bestand aus einem Jodquecksilber; leicht löslich in Cyankalium, in Jodkalium und in Ammoniak. Durch die Einwirkung von Quecksilber auf Jodbenzamid nach der Gleichung:

$$(C_6H_5.CO.NH_2J)_2 + Hg = HgJ_2 + 2C_6H_5.CO.NH_2$$

ist der Beweis erbracht, dass die Jodverbindung ein Additionsproduct, nicht ein Substitutionsproduct des Benzamids ist. Aus den Analysen geht mit Sicherheit hervor, dass ein Jod zu einem Benzamid addirt worden ist. Der Körper kann also nur die Constitutionsformel

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO.NH_2J \\ | \\ C_6H_5.CO.NH_2J \end{matrix}$$

besitzen.

Jod-Dibenzamid $(C_6H_5.CO)_2NHJ_2$.

20 gr Dibenzamidnatrium in 200 gr Aether werden mit 30 gr Jod (Ueberschuss) solange in der Kälte geschüttelt, bis der grösste Theil an fester Substanz in Lösung gegangen ist. Hierauf wird die Flüssigkeit eine Zeitlang auf dem Wasserbade digerirt, von Jodnatrium, welches in diesem Falle frei von organischer

Substanz zurückbleibt, abfiltrirt, in einer Schale zur Trockne verdunstet und solange auf 70—80° erwärmt, bis alles überschüssige Jod verdampft ist. Der Rückstand wird mit heissem Chloroform aufgenommen, filtrirt und das in prachtvoll grünen Nadeln ausgeschiedene Product mehrmals aus siedendem Chloroform umkrystallisirt. Erhalten wurden 35 gr Jodverbindung, die Ausbeute ist also sehr viel besser, als diejenige von der Darstellung von Jodbenzamid. Auch das Joddibenzamid ist stets durch einen geringen Gehalt an Natrium verunreinigt, welches durch Umkrystallisiren bis auf 1,7% herunterging, aber durch Umkrystallisiren nicht entfernt werden kann.

0.2088 gr einmal umkrystallisirte Substanz ergaben mit H_2SO_4 eingedampft 0.0173 gr Na_2SO_4 = 2.73% Na.

0.1163 gr viermal umkrystallisirte Substanz gaben mit H_2SO_4 eingedampft 0.0063 gr Na_2SO_4 = 1.75% Na.

Die Analysen der Jodverbindung ergaben sehr schwankende Zahlen, doch lässt sich daraus entnehmen, dass zu 2 mol. Dibenzamid 2 at. Jod getreten sind.

1. 0.1761 gr gaben mit chroms. Blei verbrannt 0.2140 gr CO_2 und 0.418 gr H_2O

1. 0.3479 gr gaben mit chroms. Blei verbrannt bei 747 mm und 16° C 9.4 ccm N.

2. 0.2612 gr gaben mit chroms. Blei verbrannt bei 731 mm und 10° C 6.3 ccm N.

3. 0.2050 gr gaben mit chroms. Blei verbrannt bei 730 mm und 5° C 5.4 ccm N.

1. 0.2875 gr gaben nach *Carius* 0.2884 gr Ag J.

Berechnet auf $(C_6H_5.CO)_2NHJ_2$			Gefunden		
C_{14}	— 168 — 35.07 C	1. 33.14 C	2. —	3. —
H_{12}	— 11 — 2.29 H	2.64 H	—	—
N	— 14 — 2.92 N	3.09 N	2.77 N	3.09 N
J_2	— 254 — 53.65 J	54.20 J	—	—
O_2	— 32 — 6.07 O	6.93 O	—	—
M	— 479 — 100.00	100.00	—	—

Joddibenzamid krystallisirt in prächtigen, zolllangen, dunkelgrünen, derben Prismen, welche lebhaften Pleochroismus zeigen und bei 118—120° unzersetzt schmelzen. Die Substanz löst sich leicht in siedendem Chloroform, etwas schwerer in siedendem Aether oder Benzol. In Wasser ist dieselbe unlöslich, zerfällt aber beim Kochen damit in Jod und Dibenzamid. Die Flüssigkeit entfärbt sich unter Ausstossen von Joddämpfen allmählig und ist nach dem Erkalten mit langen Nadeln von Dibenzamid erfüllt, welche den Schmelzpunkt 148° zeigen.

Einwirkung von Quecksilber auf Joddibenzamid.

Durch Schütteln einer Lösung von Joddibenzamid in Chloroform mit metallischem Quecksilber entfärbt sich die Flüssigkeit fast momentan und hinterlässt nach dem Abfiltriren des Jodquecksilbers einen farblosen, krystallinischen Rückstand, welcher aus trocknem Aether umkrystallisirt aus reinem Dibenzamid bestand. Schmelzpunkt 148°.

0.0910 gaben mit CuO verbrannt bei 15° und 734 mm 4.4 ccm N.

Berechnet auf $(C_6H_5.CO)_2.NH$	Gefunden
N = 14 — 6.22 N	5.7 N

Durch diese Reaction ist wieder der Beweis erbracht, dass Joddibenzamid ein Additionsproduct von Jod an Dibenzamid repräsentirt.

Einwirkung von Jod auf Diacetamidnatrium.

Eine ätherische Jodlösung mit in Aether suspendirtem Diacetamidnatrium geschüttelt, entfärbt sich fast vollständig. Da der entstehende Körper nur schwierig krystallisirte, wurde derselbe noch nicht weiter untersucht.

Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Benzamidnatrium.

Bringt man 1 mol. Benzamidnatrium in Aether suspendirt mit 1 mol. Chlorbenzoyl zusammen, so entsteht eine sehr heftige Reaction. Das Filtrat hinterlässt beim Verdunsten ein Oel, das nur schwierig krystallinisch erstarrt. Digerirt man aber Benzamidnatrium mit etwas mehr als 1 mol. Chlorbenzoyl, nachdem die erste stürmische Reaction verlaufen ist, eine Zeitlang auf dem Wasserbade, so enthält der Rückstand Dibenzamid neben Tribenzamid. Letzteres entsteht ausschliesslich, wenn man 1 mol. Benzamidnatrium mit 2 mol. Benzoylchlorid mehrere Tage auf 100^0 erwärmt, indem sich zugleich Salzsäure entwickelt. Dibenzamid und Tribenzamid wurden vermöge ihrer ungleichen Löslichkeit in Alkohol leicht getrennt, indem Tribenzamid selbst in siedendem Alkohol nur sehr schwerlich löslich ist.

Der Rückstand von der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Benzamidnatrium wurde zu diesem Zwecke zunächst mit kaltem Aether ausgewaschen und hierauf mit heissem Alkohol ausgezogen, worauf sich nach dem Erkalten Tribenzamid rein ausscheidet. Das Dibenzamid wurde durch Verdunsten des alkoholischen Filtrats von Tribenzamid gewonnen und aus verdünntem heissem Alkohol einige Male umkrystallisirt, worauf es sich in glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 148° ausschied.

Der auf diesem Wege noch nicht dargestellte Körper wurde analysirt:

1. 0.2275 gr gaben mit Cu O verbrannt 0.621 gr CO_2 und 0.107 gr H_2O.
1. 0.253 gr gaben mit Cu O verbrannt bei 13° C. und 732 mm Druck 14 ccm N.
2. 0.1103 gr gaben mit Cu O verbrannt 0.3022 gr CO_2 und 0.0552 gr H_2O

Berechnet auf $(C_6H_5.CO)_2NH$			Gefunden	
C_{14} = 168	— 74.68 C	1. 74.46 C	2. 74.70 C
H_{11} = 11	— 4.89 H	5.22 H	5.55 H
N = 14	— 6.22 N	6.27 N	–
O_2 = 32	— 14.21 O	14.05 O	—
M = 225	— 100.00	100.00	—

Tribenzamid $\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ C_6H_5.CO \\ C_6H_5.CO \end{matrix}\!\!>\!N$

ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden.

Es krystallisirt aus siedendem Alkohol in zarten, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 202° schmelzen.

Tribenzamid ist in Wasser ganz unlöslich, ebenso in kaltem Alkohol, etwas leichter löslich ist es in heissem Alkohol und in Aether. Es sublimirt unzersetzt.

1. 0.2243 gaben mit Cu O verbrannt 0.6269 gr CO_2 und 0.1000 gr H_2O.
1. 0.2002 gaben mit Cu O verbrannt bei 8° und 735 mm 8 ccm N.
2. 0.2198 gaben mit Cu O verbrannt 0.623 gr CO_2 und 0.1039 gr H_2O.
2. 0.2235 gr gaben mit Cu O verbrannt bei 8° und 742 mm 9 ccm N.

	Berechnet auf $(C_6H_5 . CO)_3 N$			Gefunden	
C_{21}	= 252	—	76.59 C	1. 76.22 C	2. 77.29 C
H_{15}	= 15	—	4.55 H	4.96 H	5.25 H
N	= 14	—	4.25 N	4.67 N	4.74 N
O_3	= 48	—	14.61 O	14.15 O	12.72 O
M	= 329	—	100.00	100.00	100.00

Durch Kochen mit Natronlauge zerfällt Tribenzamid nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 . CO \\ C_6H_5 . CO \\ C_6H_5 . CO \end{matrix}\right\rangle N + 3H_2O = 3\,C_6H_5 . COOH + NH_3$$

in Ammoniak und Benzoesäure.

Das Ammoniak wurde durch Einleiten in verdünnte Salzsäure und durch Fällen mit Platinchlorid $PtCl_4(NH_4Cl)_2$ bestimmt.

0.9972 gr hinterliessen beim Glühen 0.4400 gr Pt.

	Berechnet auf $(NH_4 . Cl)_2 . PtCl_4$			Gefunden
Pt	= 197	—	44.17 Pt	44.13 Pt

Die alkalische Lösung wurde durch Ansäurn mit verdünnter H_2SO_4 gefällt, und die ausgeschiedene weisse Substanz durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Der Körper zeigte alle Eigenschaften der Benzoesäure. Schmelzpunkt 120°.

0.1728 gr gaben mit Cu O verbrannt 0.4346 gr CO_2 und 0.0768 gr H_2O.

Berechnet auf $C_6H_5.COOH$.			Gefunden
C_7 = 84	68.85 C		68.58 C
H_6 = 6	— 4.91 H		4.93 H
O_2 = 32	— 26.24 O		26.49 O
M = 122	— 100.00		100.00

Diese Arbeit wurde im k. Universitätslaboratorium des Herrn Professor Dr. *O. Fischer* ausgeführt. An dieser Stelle sei es mir gestattet, Herrn Privatdocent Dr. *Th. Curtius*, unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit vollendet wurde, für seinen Beistand und seine Rathschläge meinen besten Dank auszusprechen.